

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ СПЕКТРОСКОПИИ В ПРИКЛАДНОЙ ГЕММОЛОГИИ

Николаев А.Г.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, [anatolij-nikolaev@yandex.com](mailto:anatolij-nikolaev@yandex.com)

Геммология – наука о драгоценных камнях, призванная на ранних этапах своего развития обеспечивать ювелирный промысел, выделилась в самостоятельную научную дисциплину в начале века из минералогии. Условно началом развития геммологии можно считать 1902 год, когда французский химик М.А. Вернейль впервые получил и начал поставлять на мировой рынок синтетические рубины, а чуть позже синтетические сапфиры и синтетическую шпинель. Появление большого количества синтетических камней повысило значение и стоимость натуральных, природных ювелирных камней. По литературным данным [Гадиятов, 2007], за последние двадцать лет стоимость ювелирных алмазов увеличилась почти в четыре раза, а цены на природные изумруды и рубины зачастую превосходят цены на алмазы. В связи с этим начали активно развиваться технологии и методы по производству синтетических аналогов природных камней и методы по облагораживанию различного ювелирного материала. В связи с этим начали возникать трудности при диагностике и идентификации синтетических и облагороженных драгоценных камней, т.к. стандартные геммологические тесты уже не подходят для этих целей.

В последние годы геммология как самостоятельная наука развивается особенно интенсивно, поскольку на помощь геммологам пришли новые, современные методы исследования: люминесцентная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, ИК-фурье спектроскопия, абсорбционная оптическая спектроскопия, люминесцентная спектроскопия. Данные методы спектроскопического анализа являются эффективными для выявления всевозможных подделок и хорошо идентифицируют синтетические камни.

**Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия).** Данный метод очень хорошо может подходить для идентификации минерального вида, когда нет возможности его идентифицировать стандартными геммологическими тестами. КР-спектроскопией можно идентифицировать различные включения в драгоценных камнях для изучения минеральных твердых включений, газовой-жидкие включения для определения генезиса драгоценного камня и возможных следов облагораживания.

Твердые включения могут говорить об условиях образования и быть типоморфным для определённого месторождения, а иногда по ним можно говорить об РТ параметрах условий минералообразования. Однозначная диагностика типоморфных включений позволяет дать ответ о стране происхождения камня.

Также по КР-спектроскопии включений можно диагностировать синтетические аналоги природных камней по включениям молибдата свинца, вольфрамата лития, пятиоксида ванадия и т.п. [Элуэлл, 1986].

**Определение наполнителей в ювелирных камнях методом КР-спектроскопии.** Минералы часто подвергаются заполнению с помощью различных органических соединений. Чаще всего используют синтетические смолы, масла, различные органические наполнители. Изумруды являются хорошим примером облагораживания по трещинам. Органические вещества, использующиеся для заполнения, значительно уменьшают видимость трещин в минерале. Получив спектр комбинационного рассеяния вещества, можно установить конкретный наполнитель: смола, масло, канадский бальзам или их смесь.

Различные наполнители часто присутствуют также в ювелирно-поделочных камнях, таких как бирюза, нефрит и т. д. Их наличие может быть установлено аналогичным образом с использованием КР-спектроскопии.

**Диагностика природных алмазов, облагороженных по методике «GE POL».** Коричневые малоазотные бриллианты IIa типа подвергаются НРНТ облагораживанию с целью убрать коричневую компоненту в окраске и получить бесцветные камни. По характеристике FWHM (ширина рамановского пика на его полувысоте) можно говорить, является ли алмаз природным, синтетическим или подвержен облагораживанию. Для природных камней данное значение составляет менее  $2.5 \text{ см}^{-1}$ , для синтетического алмаза Ib  $3.2 \text{ см}^{-1}$  и более [Gems, 2008].

**ИК-Фурье спектроскопия.** Природные и синтетические камни имеют одинаковые химические и физические свойства, но различаются по примесям, структурным и кристаллохимическим дефектам, в частности, наличию или отсутствию в их структуре ОН-группы. Это обуславливает определенные особенности в инфракрасных спектрах природных камней

и их синтетических аналогов, которые используются специалистами для диагностики.

Синтетические раствор-расплавные изумруды характеризуются отсутствием кристаллизационной воды в структуре, в то время как в природных изумрудах содержание воды может достигать 2-4 %. Это различие легко читается по инфракрасным спектрам и служит однозначным критерием диагностики подобных камней. Этот же критерий используется для отличия синтетических раствор-расплавных и природных александритов. Изумруды, полученные методом гидротермального синтеза, содержат в своей структуре молекулы  $H_2O$  только I типа, это можно использовать для диагностики таких камней. Хлор не входит в структуру природных изумрудов, а образует соединения солей в газовой-жидких включениях, поэтому присутствие в инфракрасном спектре линий поглощения хлора служит признаком синтетических гидротермальных изумрудов.

Синтетические аналоги сапфиров и рубинов также имеют свои отличительные особенности в инфракрасных спектрах, это касается разнообразных полос ОН-групп. ИК-Фурье спектроскопия позволяет диагностировать большинство синтетических корундов.

ИК спектроскопия позволяет проводить экспрессную диагностику природного кварца и его синтетических аналогов. По наличию полосы поглощения воды ( $3000-3800\text{ см}^{-1}$ ) в спектрах кварца отличают природные камни от синтетических гидротермальных.

Метод ИК спектроскопии является базовым при определении природы происхождения алмазов (бриллиантов) по азотным структурным дефектам. В некоторых случаях вид инфракрасного спектра может прямо указать на природу бриллианта, и дальнейшей проверки приборными методами не требуется [Gems, 2005].

С помощью ИК-спектроскопии возможно определить любую имитацию драгоценного камня или установить его минеральный вид. Если же диагностика касается полупрозрачных минералов (бирюза), минеральных агрегатов (жадеит, нефрит), янтаря и др., то идентифицировать такие образцы зачастую затруднительно. В таких случаях можно использовать методы ИК-Фурье и КР-спектроскопии совместно.

С помощью ИК-Фурье спектроскопии можно диагностировать янтарь и копал и различные их имитации, а также по особенностям ИК спектра можно отличить природный балтийский янтарь от янтаря из других месторождений.

С целью улучшения внешнего вида трещиноватых камней, их заполняют различными видами наполнителей. Из драгоценных камней наиболее часто за-

полняют изумруды, рубины и сапфиры. Диагностика их заполнения осуществляется преимущественно с помощью инфракрасной спектроскопии.

Трещины в природных корундах заполняют часто с помощью буры и свинцового стекла. Наличие последнего в ювелирном камне можно диагностировать по характерным полосам поглощения в инфракрасном спектре. Различные поделочные непрозрачные ювелирные материалы (жадеит, бирюза) также подвергаются пропитке, которая устанавливается по типичным полосам С-Н в инфракрасном спектре.

При выявлении следов облагораживания драгоценных камней, таких как термообработка, облучение, инфракрасная спектроскопия является одним из основных методов. Чтобы установить природу окраски цветных и бесцветных алмазов, необходимо определить физический тип алмаза, по данным ИК-спектроскопии. И, исходя из этого, выбирают методику исследования алмаза в зависимости от типов азотных центров в нем.

**Абсорбционная оптическая и люминесцентная спектроскопия.** Абсорбционная оптическая спектроскопия изучает природу окраски драгоценного камня. Цвет является главным критерием формирования его итоговой стоимости. Основными хромофорами в цветных камнях являются элементы группы железа [Платонов, 1984], а в алмазах за цвет отвечают азотные центры и различные центры окраски, связанные со структурными дефектами в виде пластических деформаций [Солодова, 2008; Gems, 2006].

В основном, методы оптической спектроскопии используются для диагностики природных алмазов и их синтетических аналогов, а также выявления в них следов облагораживания.

В настоящее время алмазы облучают в циклотронах и ядерных реакторах. Алмазы типа Ia, бесцветные до облучения, окрашиваются в различные оттенки голубого и зеленого цвета. Их спектр поглощения определяется полосой GR1, на длинах волн 470 нм с дополнительным поглощением в диапазоне 430-550 нм, которое придает окраске алмаза зеленоватый оттенок. В зависимости от концентрации дефектов A и B1 положение края поглощения меняется от 240 до 300 нм. Положение края поглощения также влияет на преобладание голубой или зеленой компоненты в конечном цвете облученного алмаза.

При процессе НРНТ-облагораживания с началом отжига пластических деформаций атомы-примеси, связанные с дислокациями, освобождаются, и в кристаллической структуре появляется огромное количество свободных дефектов – вакансий, собственных и примесных междоузельных атомов. К числу

относительно устойчивых следует отнести НЗ, Н4, Н2, N3, А и В1. Выявление в спектрах поглощения одновременно дефектов НЗ и Н4 является одним из признаков НРНТ-обработки, так как в природных алмазах, не подвергавшихся облагораживанию, эти два дефекта одновременно не встречаются [Gems, 2008].

Также возможна комбинированная обработка: после проведения отжига при высоком давлении алмазы подвергают облучению потоком электронов и затем - высокотемпературному отжигу без давления (НРНТ + βНТ). После отжига большинство алмазов, относящихся к типу Ia, приобретают желто-зеленый цвет, а другие типы – красный различной интенсивности. Красный цвет кристаллов обусловлен поглощением в системе 637 нм, связанной с появлением дефектов (N-V)<sup>-</sup>. βНТ-обработка приводит к уменьшению интенсивности коричневой окраски алмазов. Кристаллы, имевшие исходный светло-коричневый цвет, становятся желто-зелеными, и коричневого оттенка в окраске при этом не наблюдается.

При проведении βНТ-обработки могут происходить следующие изменения окраски алмазов: кристаллы, содержавшие В2-дефекты, окрашиваются

в желто-зеленый цвет; кристаллы, содержавшие А-дефект и не содержавшие дефекты В2 и С, окрашиваются в красный цвет; уменьшается интенсивность коричневой окраски в алмазах Па за счет уменьшения концентрации дислокаций.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гадиятов В.Г., Гадиятова М.В., Гончарова И.И. Коммерческая геммология: учебное пособие. Воронеж: Издательство ВГУ, 2007. 397 с.
2. Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С. Природа окраски самоцветов. М.: Недра, 1984. 196 с.
3. Солодова Ю.П. Николаев М.В., Курбатов К.К. и др. Геммология алмаза. М.: Агат, 2008. 416 с.
4. Элуэлл Д. Искусственные драгоценные камни. М.: Мир, 1986. 160 с.
5. Gems & Gemology in Review. Synthetic Diamonds. California, USA: GIA, 2005. 295 p.
6. Gems & Gemology in Review. Colored Diamonds. California, USA: GIA, 2006. 318 p.
7. Gems & Gemology in Review. Treated Diamonds. California, USA: GIA, 2008. 302 p.